

0 7 2 3 4 9 9 -1

На правах рукописи



КРИВОЛАПОВ ДМИТРИЙ БОРИСОВИЧ

**ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ
ТИОПРОИЗВОДНЫХ ТРЕХ- И
ЧЕТЫРЕХКООРДИНИРОВАННОГО АТОМА ФОСФОРА
И ИХ КОМПЛЕКСОВ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ
ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА**

02.00.08-Химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань 2001

Работа выполнена в лаборатории дифракционных методов исследования Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской Академии Наук.

Научные руководители:

доктор химических наук,
Литвинов И.А.
кандидат химических наук,
научный сотрудник Катаева О.Н

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор Коновалова И.В.

доктор химических наук,
старший научный сотрудник
Бурилов А.Р.

Ведущая организация:

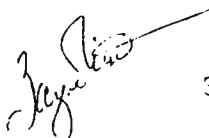
Казанский государственный технологический университет

Защита диссертации состоится "25" октября 2001 г. в ___ часов на заседании диссертационного совета К 212.081.04. при Казанском государственном университете по адресу: 420008, г.Казань, ул. Кремлевская, 18. Казанский государственный университет, ИИХИ им. А.М. Бутлерова, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского государственного университета.

Автореферат диссертации разослан "25" сентября 2001 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета
кандидат химических наук,
доцент



Зазыбин А.Г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
КФУ



0723499-1

ПРОВЕРКА
2007 г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования Химия тиоэфиров кислот трехвалентного фосфора в последние 20 лет является предметом повышенного интереса. Это обусловлено тем, что они являются потенциально полидентатными лигандами, поскольку способны координировать атомы металла как атомом фосфора, так и атомами серы. В результате могут быть получены как моно-, так и би- и полиядерные комплексы. Большой интерес представляют медные комплексы с производными трехкоординированного фосфора, поскольку некоторые из них могут найти применение в органическом синтезе в качестве потенциальных катализаторов. При этом данные по строению металлоорганических производных тиокислот трехвалентного фосфора в литературе представлены единичными работами.

Другим классом металлокомплексов с серафосфорсодержащими лигандами являются хелатные комплексы переходных металлов с N-фосфорилированными тиомочевинами и N-(тио)фосфорилированными (тио)-амидами. В последнее время синтезированы соединения, содержащие две хелатообразующие группы — N-тиофосфорилированные бис-тиомочевины. Они могут образовывать моно-, би- и полиядерные комплексы с ионами металлов. В растворе этих комплексов может наблюдаться равновесие между всеми возможными формами. Подобные соединения находят применение в аналитической химии. Вызывают интерес и их биологические свойства.

Известно, что химические, физико-химические и биологические характеристики соединений зависят от их пространственного строения. Из-за конформационной подвижности соединений с P-S связями, а также их полидентатности, установление пространственного строения этих соединений, а также их металлокомплексов, даже в настоящее время является непростой задачей. При этом рентгеноструктурный анализ является единственным методом, позволяющим объективно устанавливать химическое и пространственное строение тиофосфорорганических соединений и их комплексов с переходными металлами.

Цель работы:

- Систематическое исследование строения ряда тиофосфитов и (тио)фосфорилированных тиомочевин, а также их комплексов с переходными металлами методом рентгеноструктурного анализа.
- Изучение координационных свойств тиофосфитов и тиофосфорилированных тиомочевин в комплексах с переходными металлами и влияния стерических и электронных свойств лиганда на строение комплексов.

Поставленные в работе задачи решены на основе рентгеноструктурного исследования 28 соединений. Структурные формулы исследованных соединений приведены в таблице 1.

Научная новизна и практическая значимость работы:

Установлено пространственное строение новых классов тиофосфорорганических соединений трех и четырехкоординированного атома фосфора и их металлокомплексов. Найдены необычные конформации тиофосфитов с объемными металлорганическими заместителями. Изучено строение комплексов тиозфиров кислот трехвалентного фосфора с солями меди, строение которых не могло быть определено другими физическими методами. Установлено пространственное строение комплексов галогенидов меди (I) с тиозфирами кислот трехвалентного фосфора, имеющие уникальную полимерную и кластерную структуру. Впервые для этого типа комплексов изучено влияние комплексообразования на геометрию и конформацию лигандов.

Установлены некоторые закономерности пространственного строения фосфорилированных тиомочевин и бистиомочевин. Проведено систематическое исследование комплексов тиофосфорилированных тиомочевин с рядом переходных тиофильных металлов.

Установлено, что бистиомочевинны с гибким мостиковым фрагментом различной длины за счет конформационной гибкости принимают такую конформацию, которая позволяет им образовывать комплексы состава 2:2, в которых металл может иметь как плоскоквадратную, так и тетраэдрическую координацию в зависимости от его природы.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на XIV Международной конференции по химии фосфора (Цинциннати, Огайо, США, 1998 г.), V Международной конференции по гетероатомной химии (Лондон, Онтарио, Канада, 1998 г.), XVIII Конгрессе Международного союза кристаллографов и генеральной Ассамблеи (Глазго, Шотландия, 1999 г.), XXV Международном Симпозиуме по химии макроциклических соединений (Сент-Эндрюс, Великобритания, 2000 г.), На Международной конференции «Металлоорганические соединения – материалы будущего тысячелетия» (III Рazuваевские чтения, Нижний Новгород, России, 2000 г.), XXXIV Международной конференции по координационной химии (Эдинбург, Шотландия 2000 г.), Международном симпозиуме «Молекулярный дизайн и синтез супрамолекулярных архитектур» (Казань, Россия, 2000), XV Международной конференции по химии фосфора (Сендай, Япония, 2001 г.), Международном аналитическом конгрессе ИЮПАК (Васеда, Япония, 2001 г.)

Публикации. Основное содержание работы изложено в 16 публикациях.

Объем и структура работы Диссертационная работа изложена на _____ страницах, содержит 24 таблицы, 43 рисунка 153 библиографические ссылки. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитированной литературы.

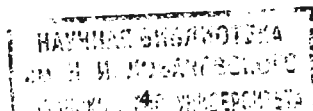
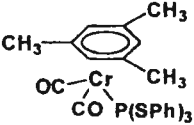
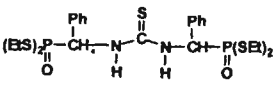
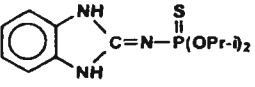
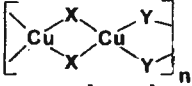

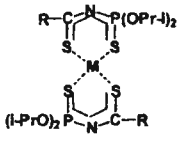
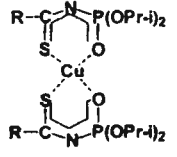
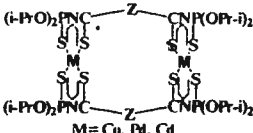


Таблица 1 Структурные формулы исследованных соединений

Тиофосфиты и тиофосфаты	Фосфорилированные и бисфосфорилированные тиомочевины
$Y=P-(S-R)_3$ <p>$Y=HЭП, O$ $R=Fc, Cym$</p> <p>1-3</p>  <p>4</p>	$R'_2\overset{\overset{X}{ }}{P}N(H)\overset{\overset{S}{ }}{C}N(H)R''$ <p>$X=S, O$ $R'=i-PrO, Mf; R''=Ph, H$</p> <p>12-14</p>  <p>15</p> $[(i-PrO)_2\overset{\overset{S}{ }}{P}N(H)\overset{\overset{S}{ }}{C}N(H)]_2-Z$ <p>$Z=C_6H_4, CH_2-C_6H_4-CH_2$</p> <p>16-18</p>  <p>19</p>
Комплексы тиофосфитов и тиофосфатов с солями меди	Комплексы фосфорилированных тиомочевин и бисфосфорилированных тиомочевин с переходными металлами
 <p>$X=Br^-, CNS^-$ $Y=P-(SAik)_3$</p> <p>5-8</p> <p>$Cu_4Br_4 \cdot 4 P(NEt_2)_2(SET)_2$</p> <p>9</p> <p>$Cu_8Cl_8 \cdot 2 P(SPr-i)_3$</p> <p>10</p>  <p>$Cu_4Br_4 \cdot 2 P(SPr-i)_3$</p> <p>11</p>	 <p>$M= Ni, Co, Zn$ $R=Ph, NHPh, аза-18-краун-6$</p> <p>20-23</p>  <p>$R= NEt_2, Ph$</p> <p>24-25</p>  <p>$M= Cu, Pd, Cd$ $Z= NH(CH_2)_2NH, NH(CH_2)_2O(CH_2)_2NH, аза-18-краун-6$</p> <p>26-28</p>

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1.1 Металлоорганические тритиофосфиты и тритиофосфаты.

В литературе имеются данные о строении трифенилтритиофосфита, который в кристалле имеет симметрию C_{3v} , и фенильные заместители находятся в

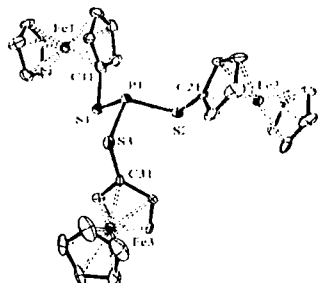


Рис. 1. Геометрия молекулы 1
Атомы водорода не показаны.

гош, гош, гош положении относительно НЭП атома фосфора. Нами проведено исследование триферроценилтритиофосфита (1). Молекула (1) в кристалле имеет, в отличие от трифенилтритиофосфита, -гош, -гош, транс - конформацию ($\tau = -33.5, -40.5, 173.6^\circ$). При этом длины связей фосфор-сера в нем практически такие же, как в трифенилтритиофосфите. В отличие от (1), триферроценилтри-

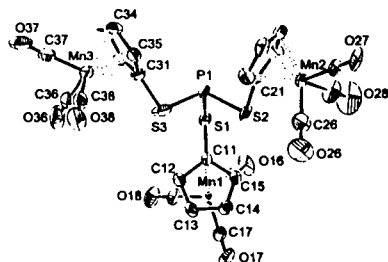


Рис. 2. Геометрия молекулы 3
Атомы водорода не показаны.

Таблица 2.

Основные геометрические параметры структур 1-3

Связь	1	2	3
S^1-P^1	2.118(3)	2.077(3)	2.107(1)
S^2-P^1	2.117(3)	2.090(4)	2.120(1)
S^3-P^1	2.122(3)	2.080(4)	2.121(2)
P^1-O^1		1.453(6)	
Угол	ω°	ω°	ω°
$S^1-P^1-S^2$	99.9(1)	101.8(2)	98.88(6)
$S^1-P^1-S^3$	100.5(1)	100.6(1)	103.38(7)
$S^2-P^1-S^3$	105.2(1)	102.3(2)	102.57(7)
$S^1-P^1-O^1$		117.1(3)	
$S^2-P^1-O^1$		115.3(3)	
$S^3-P^1-O^1$		117.3(3)	

тиофосфат (2) кристаллизуется в симметричной пропеллерной конформации гош, гош, гош ($\tau = 53.9, 46.5, 45.6^\circ$), типичной для "классических" соединений четырехкоординированного фосфора, например тетратиофосфатов, что может свидетельствовать об устойчивости такой конформации в кристалле. В кристалле цимантренильного производного в молекуле тритиофосфита (3) – наблюдается различная ориентация цимантренилтиогрупп относительно НЭП атома фосфора: цис, гош, транс ($\tau = 7.2, 31.0, 178.1^\circ$). При этом распределение длин связей при атоме фосфора практически такое же, как и в трифенил- и триферроценилфосфите.

Таким образом, установлено, что в кристаллах тиофосфитов с объемными металлоорганическими заместителями тиофосфит может находиться в несимметричных конформациях, нехарактерных для тиофосфитов в растворе и газовой фазе, в то время как трифенилтритиофосфит имеет в кристаллической фазе пропеллерную конформацию. Длины связей P-S в тритиофосфитах не зависят от размеров заместителя.

1.2 Комплексы тиофосфитов с солями одновалентной меди.

Координационные свойства тритиофосфитов исследованы нами на примере структур комплексов триалкилтритиофосфитов с солями одновалентной меди.

Ранее в лаборатории ДМИ ИОФХ были исследованы изоструктурные комплексы триэтилтритиофосфита с галогенидами одновалентной меди, а Фроловой и Шмутслером — комплекс трifenилтритиофосфита с хлоридом меди, и было показано, что в кристалле они существуют в виде бесконечных цепочек. Тиофосфитные лиганды в них являются бидентатными мостиковыми, координирующими соседние атомы меди атомом фосфора и атомом серы. Поскольку полное исследование комплекса триэтилтритиофосфита с бромидом меди (5) не проводилось, мы провели эту работу. Комплекс 5 изоструктурен комплексу с хлоридом меди. Тритиэтилтритиофосфитный лиганд имеет несимметричную цис, транс, гош ($\tau = 25.8, 177.9, 59.0^\circ$) конформацию относительно связей фосфор-металл. Замена атома галогена практически не сказывается на геометрических параметрах тритиофосфитного лиганда, а только приводит к увеличению расстояния металл-металл в 4-членных циклах.

Для того, чтобы проследить изменения геометрии комплексов при удлинении алкильных заместителей при атомах серы, проведено исследование комплексов трипропилтритиофосфита и трибутилтритиофосфита с бромидом меди. Показано, что при этом тип координации и строение полимерной цепи в комплексах принципиально не меняются, что можно объяснить сходными стереоэлектронными параметрами лигандов с нормальными алкильными заместителями. В молекулах 6 и 7 появляется конформационная неоднородность. Алкилгруппы принимают следующие ориентации вдоль связей фосфор-сера относительно связей металл-фосфор: гош, -гош, транс ($\tau = 40, -45.7, 170.0^\circ$) и гош, гош, транс ($\tau = 55.2, 40.6, 176^\circ$). Удлинение алкильного заместителя приводит только к реализации двух различных конформаций тритиофосфитных лигандов.

Поскольку бидентатная координация оказалась характерной для комплексов тритиофосфитов с галогенидами одновалентной меди, представляло интерес исследовать комплексы с другими солями. В структуре комплекса трипропилтритиофосфита с роданидом меди (8) установлено, что и в этом комплексе координация тритиофосфита не меняется. Особенностью комплекса является

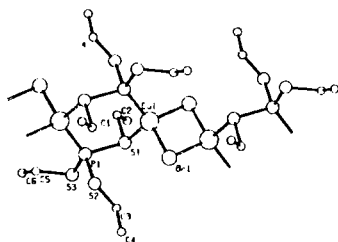


Рис. 3. Геометрия комплекса 5
Атомы водорода не показаны

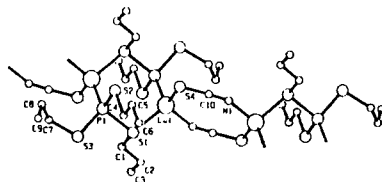
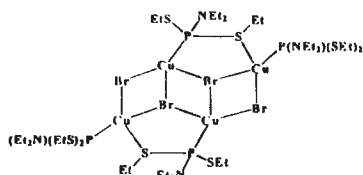


Рис. 4. Геометрия комплекса 8
Атомы водорода не показаны

ся то, что бесконечная цепочка состоит из чередующихся шести- и восьмичленных циклов, в которых мостиковым фрагментом становится роданид-анион. Трипропилтрифтиофосфит в данном комплексе также имеет -гош, гош, транс конформацию ($\tau = -58.8, 31.3, 179.9^\circ$).

Таблица 3. Основные геометрические параметры структур 6-8

	6	7	8
Связь	d(Å)	d(Å)	d(Å)
Cu - S ¹	2.387(5)	2.394(7)	2.370(1)
Cu - P	2.199(7)	2.192(7)	2.239(1)
P - S ¹	2.128(7)	2.141(9)	2.129(2)
P - S ²	2.072(9)	2.065(9)	2.074(2)
P - S ³	2.090(9)	2.068(9)	2.093(2)
Угол	ω°	ω°	ω°
Cu ¹ P ¹ S ¹	112.(1)	109.9(3)	119.98(7)
Cu ¹ P ¹ S ²	120.(1)	117.9(4)	108.75(7)
Cu ¹ P ¹ S ³	115.(1)	127.8(3)	119.08(6)
S ¹ P ¹ S ²	102.(1)	106.9(4)	100.84(6)
S ¹ P ¹ S ³	107.(1)	104.4(4)	96.99(7)
S ² P ¹ S ³	99.(1)	93.9(3)	109.32(8)
Cu ² P ² S ⁴	115.(1)	116.5(3)	
Cu ² P ² S ⁵	121.(1)	126.2(3)	
Cu ² P ² S ⁶	111.(1)	110.6(3)	
S ⁴ P ² S ⁵	98.(1)	98.9(3)	
S ⁴ P ² S ⁶	102.(1)	101.5(3)	
S ⁵ P ² S ⁶	108.(1)	106.9(3)	



Строение комплекса 9

Влияние стерических и электронных свойств заместителей при атоме фосфора на координационные свойства тиофосфитов исследовано на примере комплекса N-диэтиламино-S,S-диэтилдитиофосфита с бромидом меди (9). Установлено, что он имеет уникальную структуру, в которой реализуются как монодентатная

координация атома фосфора с медью, так и бидентатный тип. Изменение

Таблица 4. Основные геометрические параметры структуры 9

Связь	A	B
	d(Å)	d(Å)
Br ¹ -Cu ²	2.529(1)	2.349(2)
S ¹ -P ¹	2.111(4)	2.156(3)
S ² -P ¹	2.101(3)	2.100(3)
Cu ¹ -P ¹	2.219(3)	2.196(2)
Угол	ω''°	ω°
Cu ¹ P ¹ S ¹	112.1(1)	113.8(1)
Cu ¹ P ¹ S ²	117.1(1)	115.3(1)
Cu ¹ P ¹ N ¹	116.9(3)	117.6(3)
S ¹ aP ¹ aS ² a	92.2(1)	91.6(1)
S ¹ aP ¹ aN ¹ a	106.1(3)	110.2(2)
S ² aP ¹ aN ¹ a	109.3(3)	104.9(3)

стерических и электронных свойств лиганда приводит к образованию кластеров, состоящих из 4- и 5- членных циклов.

Влияние стерического фактора на строение комплексов показано на примере исследования структуры триизопропилтритиофосфита с хлоридом меди. Комплекс в кристалле представляет собой centrosимметричные кластеры, связанные между собой мостиковыми тритиофосфитными лигандами.

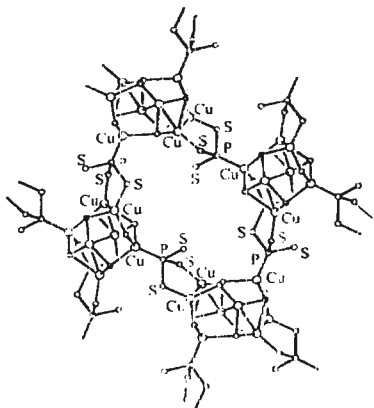


Рис. 6 Строение комплекса 10
Атомы углерода не показаны

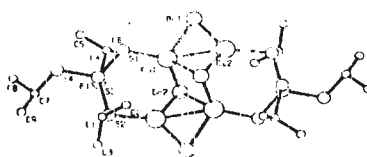


Рис. 7 Геометрия комплекса 11
Атомы водорода не показаны

В комплексе найдена уникальная тридентатная координация лиганда, при этом каждая из молекул лиганда образует связь Cu-P с одним кластером, а двумя атомами серы связана с атомами меди соседнего кластера, в результате чего получается бесконечная полимерная сетка

Координационные свойства тиоалкильной группы в соединениях пятивалентного четырехкоординированного фосфора были исследованы на примере комплекса триизопропилтритиофосфата с бромидом меди (11). Установлено, что этот комплекс в кристалле также имеет кластерное строение с бидентатной координацией атомов металла тионным и тиольным атомами серы. При этом обе связи металл-сера имеют практически одинаковую длину.

Таблица 5. Основные геометрические параметры структуры 11

Связь	d(Å)	Длина	d(Å)
Cu ¹ -S ¹	2.245(2)	Cu ² -S ²	2.237(2)
S ¹ -P ¹	1.963(2)	S ² -P ¹	2.101(2)
S ³ -P ¹	2.057(2)	S ⁴ -P ¹	2.060(2)
Угол	ω°	Угол	ω°
S ¹ P ¹ S ²	117.0(1)	S ² P ¹ S ³	95.87(8)
S ¹ P ¹ S ³	117.0(1)	S ² P ¹ S ⁴	108.6(1)
S ¹ P ¹ S ⁴	106.1(1)	S ³ P ¹ S ⁴	112.03(9)

Для всех комплексов тиофосфитов и тиофосфатов с солями меди оказалось характерным удлинение связи фосфор-сера с атомом серы, координирующим атом металла.

Для всех комплексов тиофосфитов и тиофосфатов с солями меди оказалось характерным удлинение связи фосфор-сера с атомом серы, координирующим атом металла.

Таким образом, комплексы галогенидов и роданидов одновалентной меди с триалкилтритиофосфитами, в которых алкильные заместители имеют линейное строение, в кристалле существуют в виде полимерных цепочек, образующихся за счет чередующихся металлосциклов. Тиофосфитный лиганд в этих комплексах выступает как бидентатный мостиковый, координирующий

соседние атомы металла как атомом фосфора, так и атомом серы одной из алкилтиогрупп. При увеличении стерического объема заместителей комплексы имеют структуру кластерного типа с моно-, би- или тридентатной мостиковой координацией атома металла тритиофосфитом.

2.1. N-Фосфорилированные тиомочевинны и тиоамиды.

Следующей группой исследованных нами соединений являются N-фосфорилированные тиомочевинны и их комплексы.

(Тио)фосфорилированные тиомочевинны, так же как и тиофосфиты, являются полидентатными лигандами, способными координировать атом металла как тиофосфорильной (фосфорильной), так и тиокарбонильной группой, а так-

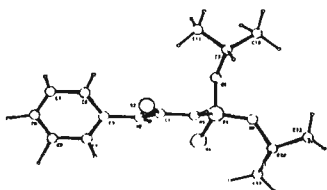
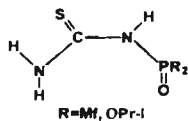


Рис. 8. Геометрия молекулы 12

же атомами азота. Мочевинная группа в обычных симметрично замещенных мочевилах имеет плоскую геометрию и син-расположение протонов. Подобная конформация в кристалле может стабилизироваться бифуркатными водородными связями с образованием линейных полимерных цепочек, в несимметрично замещенных тиомочевинах наблюдается анти-расположение протонов и изменение мотива межмолекулярного связывания.

Рентгеноструктурное исследование N-фенил-N'-(диизопропоксигиофосфорил)тио-мочевины (12) показало, что фрагмент PNCN практически плоский и имеет заклоненную конформацию. Тиомочевинный фрагмент сохраняет плоскую геометрию и распределение длин связей, как и в обычных несимметричных мочевинах.

В фосфорилированных мочевинах фрагменты $X=P(N(H)-C=S$ ($X=S, O$) плоские, в них реализуются цис- и транс-конформаций вдоль связей P-N и N-C, атомы серы (или кислорода) находятся в анти-положении относительно друг друга. Также в анти-положении находятся протоны NH групп. Кристаллическая структура стабилизируется системой внутри и межмолекулярных водородных связей, за счет которых образуется водородно-связанный димер.



Строение молекул 13-14

Наблюдаемая конформация и распределение длин связей оказались характерными для фосфорилированных мочевины, и найдены в соединениях (13), (14). В кристаллах N-(диизопропоксифосфорил)тиомочевины (13) и N-(диморфолинилсифосфорил)тиомочевины (14), так же как и в соединении 12 конформация стабилизируется внутри- и межмолекулярными водород-

ными связями. Наличие второго протона на NH_2 группе обуславливает усложнение мотива водородных связей, в результате чего в кристаллах образуется двумерная сетка.

Таблица 6. Основные геометрические параметры структур 12-14					
	12		13		14
Связь	d(Å)	Связь	d(Å)	Связь	d(Å)
S-P	1.922(7)	P ¹ -O ¹	1.485(8)	P ¹ -O ¹	1.474(2)
S ² -C ¹	1.658(2)	S ¹ -C ¹	1.68(1)	S ¹ -C ¹	1.683(3)
P ¹ -O ²	1.557(2)	P ¹ -O ²	1.518(9)	P ¹ -N ¹	1.691(3)
P ¹ -O ³	1.558(1)	P ¹ -O ³	1.570(8)	P ¹ -N ¹	1.629(3)
P ¹ -N ¹	1.675(1)	P ¹ -N ¹	1.645(8)	P ¹ -N ¹	1.626(3)
N ² -C ¹	1.384(2)	N ¹ -C ¹	1.37(1)	O ¹ -C ¹	1.430(6)
N ² -C ¹	1.330(2)	N ¹ -H ¹	0.993(8)	O ¹ -C ¹	1.398(5)
N ² -C ¹	1.419(2)	N ² -C ¹	1.31(1)	N ¹ -C ¹	1.374(4)

Для соединений (12-14) оказалось характерным образование внутримолекулярных водородных связей 1-6 типа между NH протоном и тиофосфорильным (фосфорильным) атомом серы (кислорода).

Другой тип фосфорилированной тиомочевины исследован нами на примере N,N'-бис(S,S'-диэтил-1-бензилдитиофосфонато)тиомочевины (15). В нем присутствует симметричный бис-фосфорилтиомочевинный фрагмент, но атомы фосфора связаны с атомами азота через мостиковую фенилметилсповую группу, а не непосредственно. Это соединение подобно обычным симметричным алкил- и арилзамещенным мочевинам. Несмотря на объемные заместители при атомах азотах, NH протоны имеют синрасположение, как в обычных симметрично замещенных тиомочевинах. При этом в кристалле (15) образуется система водородных связей, подобная реализующейся в кристаллах симметричных мочевины, но акцептором бифуркатных водородных связей является одна из фосфорильных групп, в результате чего образуются димеры, а не бесконечные цепочки.

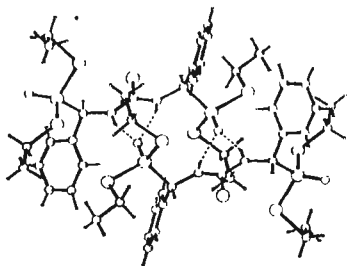


Рис. 9. Геометрия и водородные связи в кристалле соединения 15.

2.2. N-(тио)фосфорилированные бистиаомочевины

В бисфосфорилированных мочевинах наблюдается сохранение заслоненной конформации плоского PNCN фрагмента с анти-расположением протонов NH групп. Однако в отличие от молекул монофосфорилированных мочевины (12-14), в соединениях (16-18) с коротким и конформационно жестким мостиковым фрагментом, в которых вдоль свя-

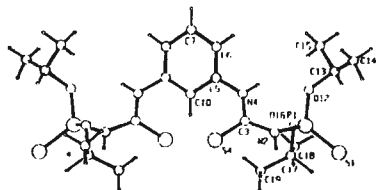


Рис. 10. Геометрия молекулы 16.

зей P-N и N-C реализуется транс, транс-конформация, атомы серы находятся в син-положении. Представленные бистиомочевины в кристалле стабилизируются внутри- и межмолекулярными водородными связями, которые имеют общий мотив – бесконечная зигзагообразная цепочка вдоль одной из кристаллографических осей. Внутримолекулярные водородные связи, так же как и в фосфорилированных мочевинах (12-14), 1-6 типа, но акцептором выступит кислород изопропоксильной группы.

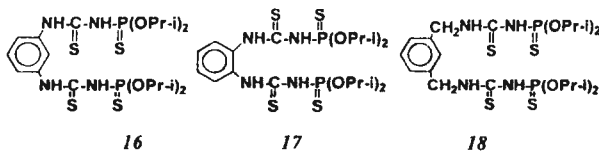


Таблица 7. Основные геометрические параметры структуры 16 18

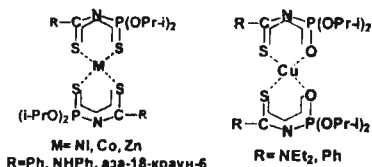
	16	17	18
Связь	d(Å)	d(Å)	d(Å)
S1-P1	1.906(2)	1.9081(9)	1.906(1)
S4-C3	1.664(4)	1.658(3)	1.664(2)
P1-O12	1.571(3)	1.572(2)	1.574(2)
P1-O16	1.572(2)	1.563(2)	1.576(2)
P1-N2	1.663(3)	1.678(2)	1.674(2)
N2-C3	1.376(5)	1.376(3)	1.393(4)
N4-C3	1.331(5)	1.337(3)	1.336(4)
N4-C5	1.423(5)	1.429(2)	1.467(4)

Таким образом, в исследованных фосфорилированных мочевинах фрагменты PNCN приблизительно плоские и находятся в заслоненной конформации. Протоны NH групп всегда находятся в анти-положении. В кристаллах молекулы фосфорилированных мочевины стабилизируются внутри- и межмолекулярными водородными связями NH...O и NH...S

типа. Межмолекулярные водородные связи NH...S типа в бисфосфорилированных мочевинах имеют общий мотив — бесконечная зигзагообразная цепочка вдоль одной из кристаллографических осей.

2.3 Комплексы фосфорилированных тиомочевин с тиофильными металлами

С целью установления зависимости координации металла и поведения лигандов в кристаллах комплексов тиофильных металлов с различным типом координации проведено исследование ряда соединений (20-25). В комплексах с Ni и Cu координация плоско-квадратная, с Zn и Co – тетраэдрическая.



20-25

Таблица 8. Область варьирования
длин связей в структурах 20-25

Связь	d(min) Å	d(max) Å
S-P	1.976(3)	2.000(1)
S-C	1.735(4)	1.780(7)
P-N	1.583(3)	1.612(4)
P-O	1.538(7)	1.566(5)
N ¹ -C ¹	1.282(6)	1.35(1)
N ² -C ¹	1.296(9)	1.44(1)

комплексов с плоскоквадратной координацией с транс- и цис-расположением лиганда, так и для комплексов с металлами с тетраэдрической координацией.

2.4 Строение комплексов бисфосфорилированных тиомочевин с тиофильными металлами.

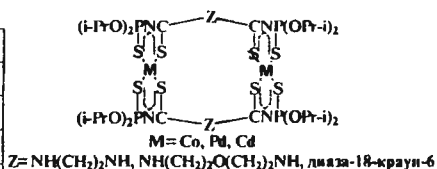
Для установления строения комплексов бисфосфорилированных мочевины исследованы их комплексы с кадмием, палладием и кобальтом (26-28). Дан-

Таблица 9. Область варьирования
длин связей в структурах 26-28

Связь	d(max) Å	d(min) Å
S-P	1.986(2)	2.002(1)
S-C	1.733(6)	1.773(9)
P-N	1.625(4)	1.575(3)
P-O	1.30(1)	1.342(2)
N ¹ -C ¹	1.35(1)	1.30(1)
N ² -C ¹	1.443(7)	1.351(9)

В комплексах с металлами наблюдается изменение конформации плоского PNCN фрагмента с заслоненной на транс-сидную и перераспределение длин связей, которое соответствует представленной схеме, и область варьирования этих параметров приведена в таблице 7.

Кроме того, наблюдается выравнивание длин связей металл-срра. Такие изменения оказались характерными как для



26-28

ные соединения имеют мостиковый фрагмент различной длины и способны координировать металл с различной координацией. Показано, что бисфосфорилированные мочевины с конформационно гибким мостиковым фрагментом образуют в кристалле комплексы состава 2:2 независимо от типа координации металла. Причем в этих комплексах сохраняется конформация и распределение длин связей, характерные для моноядерных комплексов фосфорилированных мочевины.

Таким образом, установлено, что при комплексообразовании в фосфорилированных тиомочевинах изменяется конформация фрагмента PNCN с заслоненной на транс-сидную, и происходит перераспределение длин связей.

Установлено, что бистиомочевинны образуют с переходными металлами комплексы состава 2:2, в которых реализуется как плоскоквадратная, так и тетраэ-

рическая координации металла. Мостиковый фрагмент принимает такую конформацию, которая способствует образованию данных комплексов в кристалле.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеноструктурные исследования проведены в спектроаналитическом центре коллективного пользования РФФИ на базе Лаборатории дифракционных методов исследования Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН.

Все эксперименты выполнены по стандартным методикам на автоматических дифрактометрах Enraf-Nonius CAD-4 с использованием $\text{MoK}\alpha$ (λ 0.71073 Å) или $\text{CuK}\alpha$ -излучения (λ 1.54184 Å), (графитовый монохроматор, скорость сканирования переменная, θ – 16.4 град/мин по θ). Эксперименты для структур 1, 4, 10, 12, 14, 23 проведены на $\text{CuK}\alpha$ -излучении, все остальные – на $\text{MoK}\alpha$. Параметры ячеек определены по 25 рефлексам. Съемка эксперимента 27 проведена при температуре -150°C из-за неустойчивости кристаллов, остальные эксперименты проведены при комнатной температуре. Стабильность кристаллов во время эксперимента проверялась измерением трех контрольных рефлексов через каждые два часа, ориентация кристаллов контролировалась измерением двух рефлексов через каждые 200 отражений. Структуры расшифрованы прямым методом по программе SIR¹. Уточнение структур проводилось полноточным МПК по наблюдаемым отражениям с $I \geq 3\sigma$. Все расчеты проведены в комплексе программ MolEN² на компьютере DEC Alpha Station200.

Рисунки, анализ водородных связей и упаковки молекул проведены с использованием программы PLATON³. В табл.9 приведены основные параметры исследованных кристаллов и результаты уточнения структур.

¹ Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C., Viterbo D. //Acta Crystallogr.A. 1991.v.47.p744-748.

² Molen. Structure Determination Systems. Straver L.H., Schierbeek A.Y, Nonius B.V. 1994. V.1. 108p

³ Spek A.L. //Acta Crystallogr.A.1990.v.46.p.34-39.

Таблица 10.

Параметры кристаллов и условия рентгеноструктурных экспериментов и уточнения структур соединений 1-14.

№ Со- еди- нения	a, Å	b, Å	c, Å	α (град)	β (град)	γ (град)	Простран- ственная группа	Z	$d_{\text{выч}}$ г/см ³	Число на- блюдаемых отражений	R_1
1	7.518(8)	20.125(7)	18.679(7)	90	98.93 (6)°	90	P2 ₁ /c	4	1.62	3126	0.049
2	25.353(3)	10.873(3)	23.147(4)	90	103.04 (1)	90	C2/c	8	1.66	3669	0.058
3	10.519(3)	21.598(6)	12.788(2)	90	98.32 (1)	90	P2 ₁ /c	4	1.70	3487	0.038
4	9.724(4)	14.850(8)	19.206(2)	90	94.88(2)	90	P2 ₁ /n	4	1.41	7775	0.075
5	7.420(1)	14.537(2)	12.345(1)	90	100.911(7)	90	P2 ₁ /c	4	1.87	1867	0.027
6	11.499(3)	12.959(2)	14.572(4)	71.39(2)	84.31(3)	76.89(2)	P-1	4	1.54	1077	0.139
7	10.295(3)	12.287(3)	14.431(4)	68.61(2)	88.30(2)	77.82(2)	P-1	4	1.60	1670	0.058
8	11.172(2)	16.717(5)	9.365(2)	90	74.98(3)	90	P2 ₁ /c	4	1.45	1763	0.034
9	9.086 (7)	21.70(2)	16.66 (1)	90	103.49 (6)	90	P2 ₁ /n	8	1.86	3876	0.062
10	11.399(3)	13.367(3)	14.361(2)	90	103.66 (3)	90	P2 ₁ /n	8	1.99	1036	0.085
11	9.123 (3)	20.445 (7)	10.704(1)	90	103.94 (2)	90	P2 ₁ /n	4	1.97	2108	0.032
12	8.207(3)	9.849(6)	12.292(4)	69.62(2)	74.98(3)	71.69(4)	P-1	2	1.27	1541	0.085
13	13.406(4)	9.934(2)	18.29(2)	90	90	90	Pbcn	16	1.29	641	0.061
14	9.544(1)	15.006(8)	9.691(4)	90	112.04(3)	90	P2 ₁ /n	4	1.44	1870	0.058

Продолжение табл. 10

15	33.75(1)	9.342(1)	20.780(7)	90	112.04(3)	90	C2/c	16	1.30	2970	0.041
16	24.062(5)	8.406(1)	15.282(2)	90	97.69(2)	90	C2/c	4	1.27	1417	0.042
17	21.265(2)	11.819(2)	25.992(3)	90	110.54(9)	90	C2/c	8	1.27	3735	0.037
18	11.245(2)	9.564(1)	15.243(2)	90	92.69(1)	90	P2 ₁ /n	4	1.27	2247	0.039
19	7.8704(9)	12.764(2)	17.127(2)	70.64(1)	86.94(1)	77.57(1)	P-1	2	1.29	3237	0.037
20	8.4637(2)	21.3625(2)	9.3263(3)	90	100.678(2)	90	P2 ₁ /c	4	1.42	3754	0.041
21	9.015(3)	9.670(3)	16.116(4)	75.11(2)	79.46(3)	88.31(3)	P-1	2	0.99	2666	0.039
22	21.488(4)	29.582(4)	23.051(4)	90	90	90	Pbca	16	1.32	4088	0.044
23	10.020(9)	17.959(8)	19.15(2)	90	100.88(8)	90	P2 ₁ /c	4	1.42	2938	0.045
24	15.612(5)	11.879(2)	18.322(6)	90	106.74(3)	90	P2 ₁ /c	4	1.22	2868	0.045
25	8.287(2)	12.701(9)	17.915(9)	71.62(5)	80.27(3)	78.26(4)	P-1	2	1.20	3318	0.046
26	15.297(2)	12.938(5)	30.089(5)	90	103.55(1)	90	P2 ₁ /n	4	1.49	6282	0.038
27	9.883(4)	12.368(2)	14.481(4)	73.75(2)	82.74(3)	72.12(2)	P-1	1	1.59	3348	0.054
28	9.561(5)	12.832(1)	17.169(1)	96.68(7)	93.58(5)	109.52(7)	P-1	2	1.35	2174	0.046

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.

1. Впервые установлена структура тритиофосфитов с металлоорганическими заместителями и показано, что они могут иметь необычную цис, транс, гош конформацию, нехарактерную для органических тиофосфитов в «свободном состоянии» и в растворе.
2. Показано, что в комплексах галогенидов и роданидов одновалентной меди с триалкилтритиофосфитами с линейными алкильными заместителями существуют в кристалле в виде бесконечных цепочек, состоящих из чередующихся металлоциклов, образованных мостиковыми анионами соответствующей кислоты и тиофосфитными группами. Лиганд в этих комплексах выступает как бидентатный мостиковый, координирующий соседние атомы металла как атомом фосфора, так и атомом серы одной из алкилтиогрупп.
3. Впервые установлена кластерная структура комплексов тиофосфитов и тиофосфатов с разветвленными объемистыми заместителями с галогенидами одновалентной меди. В этих комплексах обнаружены монодентатный, бидентатный и тридентатный типы координации, и несколько типов координации в одном комплексе.
4. В фосфорилированных мочевиных фрагменты $X=P-N(H)-C=S$ ($X=S,O$) плоские, в них реализуются цис- и транс-конформации вдоль связей P-N и N-C, атомы серы (или кислорода) находятся в анти-положении относительно друг друга. В бисфосфорилированных мочевиных вдоль связей P-N и N-C реализуется транс- транс-конформация, и атомы серы находятся в син-положении. Фрагмент PNCN во всех случаях плоский и находится в заслощенной конформации.
5. Проанализирована система внутри- и межмолекулярных водородных связей $NH...O$ и $NH...S$ типа в фосфорилированных мочевинах и показано, что при переходе к бисфосфорилированным мочевинам мотив внутримолекулярного водородного связывания в кристаллах сохраняется, при этом мотив межмолекулярного связывания принимает вид бесконечной зигзагообразной цепочки за счет водородных связей $NH...S$ типа.
6. Впервые установлено, что бистномочевины с гибким мостиковым фрагментом различной длины образуют с переходными металлами кристаллические комплексы состава 2:2, в которых реализуется как плоскостная, так и тетраэдрическая координация металла.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

- 1) Низамов И.С. Захаров С.В. Криволапов Д.Б., Губайдуллин А.Т., Литвинов И.А., Азанчеев Н.М., Альфонсов В.А. Взаимодействие в системе триэтилфосфит – тиомочевина – бензальдегид // Журн. общ. химии - 1999. - Т.69, вып. 12. - С. 2058-2059.
- 2) Низамов И.С. Захаров С.В. Криволапов Д.Б., Губайдуллин А.Т., Литвинов И.А., Азанчеев Н.М., Альфонсов В.А. / Тиофосфорилирование тиомочевин в системе эфиры тиокислот фосфора(III) альдегиды // XX Всероссийская конференция по химии и технологии органических соединений серы. Казань 1999. С.74
- 3) Милуков В.А., Зверев А.В., Подлеснов С.М., Криволапов Д.Б., Литвинов И.А., Губайдуллин А.Т., Катаева О.Н., Гинзбург А.Г., Синяшин О.Г. Синтез и структура новых ареновых комплексов хрома, содержащих в качестве лиганда полные тиозфиры фосфористой кислоты // Журн. общ. химии - 2000. - Т.70, вып. 5. - С.748-753.
- 4) Катаева О.Н., Губайдуллин А.Т., Криволапов Д.Б., Литвинов И.А., Куршева Л.И., Милуков В.А., Синяшин О.Г. / Конформационная подвижность тиозфинов трехвалентного фосфора в комплексах с переходными металлами // Юбилейная сессия "Горизонты органической и элементоорганической химии". "VII Всероссийская конференция по металлоорганической химии": Тезисы устных сообщений, Москва, 1999. - Т. I. L43. - С. 65.
- 5) Kataeva O.N., Krivolapov D.B., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A. Intramolecular Interactions and Molecular Structure of Medium-Size Heterocyclic Compounds // Abstr. V International Conference on Heteroatom Chemistry: Abstracts 1998. - London, Ontario, Canada, 1998. P. M-C 15.00.
- 6) Kataeva O. N., Krivolapov D. B., Gubaidullin A. T., Litvinov I. A., Kursheva L. I., Katsyuba S. A. Conformations and coordination properties of trialkyltrithiophosphites in copper(I) complexes // J. Mol. Struct. – 2000. - Vol. 554, N. 2-3. - P. 127-140.
- 7) Kataeva O.N., Gubaidullin A.T., Krivolapov D.B., Litvinov I.A. / Trithiophosphites – conformational flexibility and coordination properties // Abstracts XVIII IUCr Congress and General Assembly Glasgow, Scotland, 1999. - P.414
- 8) Brusko V.V., Rakhmatullin A.I., Shtyrin V.G., Krivolapov D.B., Litvinov I.A., Zabirow N.G. / Crystal structure of $[Ni\{PhNHC(S)NP(S)(OPR')_2SS\}_2]$ complex and its behaviour in dichloromethane solution // Abstracts 34 International Conference on Coordination Chemistry Edinburgh, Scotland, 2000. - P.0782
- 9) Shtyrin V.G., Brusko V.V., Kon'kin A.L., Sokolov F.D., Garipov R.R., Zabirow N.G., Krivolapov D.B., Litvinov I.A., Zakharov A.V., Aganov A.V. / New Cooper complexes with N-(thio)phosphoryl thioureas // Abstracts 34 International Conference on Coordination Chemistry Edinburgh, Scotland – 2000. P.0784

- 10) Brusko V.V., Verat A.U., Krivolapov D.B., Litvinov I.A., Zabirot N.G. / 1,2- Bis-(N-diisopropoxythiophosphorylamidothiocarbonil)-ethane cadmium as an 18-membered metal-containing macroheterocycle // Abstracts XXV International Symposium on Macrocyclic Chemistry - University of St Andrews, Scotland, 2000. P.106
- 11) Brusko V.V., Sokolov F.D., Krivolapov D.B., Litvinov I.A., Zabirot N.G. Cherkasov R.A. / N-(N'-thiophosphorylamidothiocarbonil)-aza-18crown-6 complexes with Cd(II), Ni(II), Zn(II) ions. // Abstracts XXV International Symposium on Macrocyclic Chemistry: University of St Andrews, Scotland, 2000. P.106
- 12) Milyukov V. A., Zverev A. V., Podlesnov S. M., Krivolapov D. B., Litvinov I. A., Gubaidullin A. T., Kataeva O. N., Giazburg A. G., Sinyashin O. G. Novel organometallic derivatives of thioesters of the trivalent phosphorus acids. Synthesis and structure // Eur. J. Inorg. Chem. - 2000. - N 1. P. 225-228.
- 13) Brusko V.V., Verat A.U., Krivolapov D.B., Litvinov I.A., Zabirot N.G., Cherkasov R.A. / The complexes of bis-(bidentate)thiophosphorylated thioureas as macrocycles // Abstr. Molecular Design and Synthesis of Supramolecular Architectures, 2000. Kazan, Russia P43 P 85.
- 14) Zabirot N.G., Brusko V.V., Verat A.U., Krivolapov D.B., Litvinov I.A., Cherkasov R.A. / Self-assembly of the Complexes of Bipodal Thiophosphorylated Thioureas // Abstracts XV International Conference on Phosphorus chemistry Sendai, Japan 2001, A 48. P 88.
- 15) Sokolov F.D., Zabirot N.G., Brusko V.V., Verat A.U., Krivolapov D.B., Litvinov I.A., Cherkasov R.A. /New cyclization of some n-thiophosphorylthioureas // XV International Conference on Phosphorus chemistry, Sendai, Japan 2001, Abstracts PB048. P 224
- 16) Zabirot N.G., Brusko V.V., Verat A.U., Krivolapov D.B., Litvinov I.A., Cherkasov R.A. / The complexes of aza-18crown-6 containing bis thiophosphorylated thiourea. // IUPAC International Conference Analytical Sciences Tokyo, Japan, 2001. Abstracts P4085. P 353-354.



720

Издательство «Экоцентр»
Лицензия Минпечати РТ № 0307 от 8.06.2000.
Без объявл. – 2001.

Отпечатано с готового оригинал-макета. Печать RISO.

Бумага офсет №1. Формат 60*84 1/16.

Объем 1,2 п.л. Тираж 100 экз. Заказ АР-9.

Отпечатано на полиграфическом участке издательства «Экоцентр»,
г. Казань, ул. К. Маркса, 70.